

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-233969

⑬ Int.Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和63年(1988)9月29日
 // C 07 C 143/42 7188-4H
 B 01 F 17/18 8317-4G
 C 11 D 1/88 7614-4H 審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 新規な両性化合物

⑯ 特 願 昭62-68636

⑰ 出 願 昭62(1987)3月23日

⑱ 発 明 者 青 柳 宗 郎 栃木県宇都宮市越戸町117
 ⑱ 発 明 者 高 梨 和 宏 栃木県芳賀郡市貝町赤羽2606-6
 ⑱ 発 明 者 荒 木 宏 幸 栃木県芳賀郡市貝町赤羽2606-6
 ⑱ 発 明 者 村 田 守 康 栃木県宇都宮市泉が丘2-4-12
 ⑲ 出 願 人 花 王 株 式 会 社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
 ⑳ 代 理 人 弁 理 士 古 谷 馨

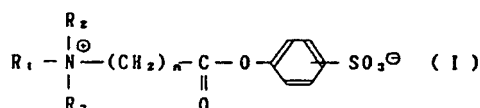
明 細 書

1. 発明の名称

新規な両性化合物

2. 特許請求の範囲

1 下記の式(1)

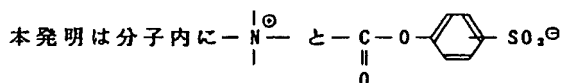


〔式中、R₁は炭素数1～22のアルキル基、R₂、R₃は低級アルキル基、nは1～5の整数である。〕

で表される両性化合物

3. 発明の詳細な説明

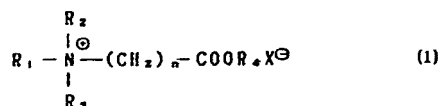
〔産業上の利用分野〕



なる官能基を有する新規な両性化合物に関するものである。

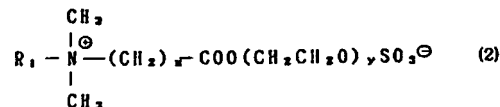
〔従来の技術及びその問題点〕

従来、

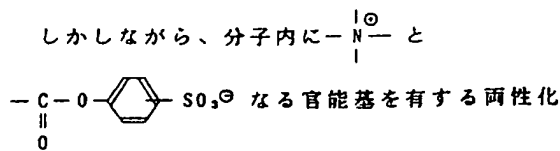


〔式中、nは3から25、R₁はアルキル基、アルカリル基、アリル基、ヒドロキシアルキル基又はポリオキシアルキレン基、R₂、R₃は低級アルキル基又はヒドロキシアルキル基、又はピリジン、モルホリン、ピペリジンから選ばれるR₁、R₂、R₃の2個以上が環を形成したアルキル置換又は未置換の含窒素複素環、R₄はフェニル基、Xは塩素又は臭素であり、第4級アンモニウム塩上の炭素原子の総数は28より少ない。〕

で表わされるカチオン性化合物(米国特許4397757号明細書)、下記式(2)で代表される両性化合物



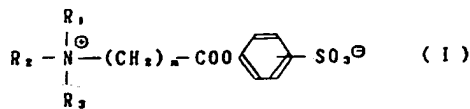
〔式中、R₁は炭素数14～20個のアルキル基、xは1～5、yは6～12を表わす。〕
 等が知られている。



(問題点を解決するための手段)

斯かる実情において、本発明者らは、特定の官能基を有する両性化合物が界面活性剤、漂白活性剤、或いは殺菌剤等として優れた性質を示すことを見出し本発明を完成した。

即ち、本発明は、下記的一般式 (I) で表われる新規な両性化合物を提供するものである。



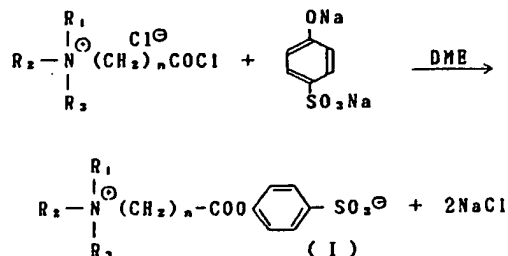
(式中、 R_1 は炭素数1～22のアルキル基、 R_2 、 R_3 は低級アルキル基、 n は1～5の整数である。)

特に有用な化合物として、式 (I) 中、 R_1 が

(III) をジクロロメタンあるいは脱エタノール処理したクロロホルム等の様な水、アルコール等の酸クロライドと反応する物質を含まない溶媒を用いてチオニルクロライドと反応させ酸クロライド (IV) を得る。



次に酸クロライド (IV) をジメトキシエタン (DME) 等の (IV) を溶解あるいは均一に分散できる溶媒還流下、 p -フェノールスルホン酸2ナトリウム塩と反応させて目的の両性化合物 (I) を得る。

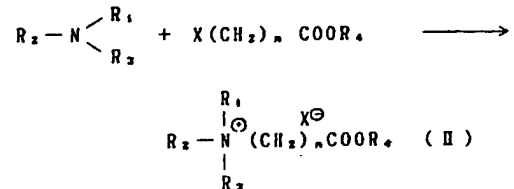


(発明の効果)

1～16のアルキル基、 R_2 、 R_3 が炭素数1～3の低級アルキル基である化合物が挙げられる。

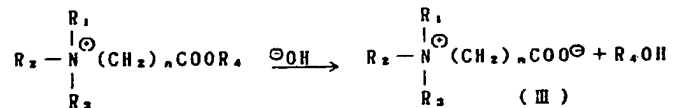
本発明の両性化合物 (I) は例えば次の方法で調製され得る。

3級アミンとハロカルボン酸をアルコールあるいはアセトン等の溶媒を用いて室温あるいは溶媒還流下反応させ、化合物 (II) の第四級アミンを得る。



(R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 はアルキル基を表わし、 n は1～5の整数である。 X はハロゲン原子。)

次に (II) を水/アルコール等の混合溶媒中 KOH あるいは NaOH 等のアルカリ触媒により加水分解し、両性化合物 (III) を得る。

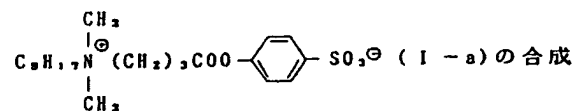


以上の如くして得られる本発明の化合物 (I) は凡て新規化合物であるが、それらの中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び n が適当に選択されたものは、両性界面活性剤としてそのまま洗浄剤に使用することができる。また、漂白活性剤として、非常に優れた効果を示す。

(実施例)

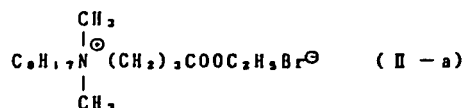
以下、実施例によって本発明を説明するが、本発明は、これらに限定されるものではない。

実施例 1

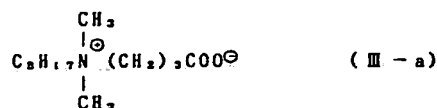


冷却管をつけた 1 ℓ 二口フラスコを用いてジメチルオクチルアミン 62.8 g を 300 ml のエタノールに溶解し、ブromo 酪酸エチル 78.0 g を滴下した。滴下終了後、オイルバス (温度 90℃) を用いて昇温し、エタノール還流下、TLC で調べながら原料アミンがなくなるまで反応した。その後、エタノールを留去して下式 (II-a) の四

級塩140.5 g が得られた。収率99.8%。

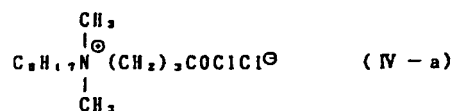


次に (II-a) 40.8 g をエタノール/水 (1 : 3) 混合溶媒 4 ml に溶解し、KOH で pH=12~12.5 に保ちながら 3~4 日室温で加水分解反応を行った。TLC で原料の四級塩がなくなったことを確認後、20% 硫酸で中和し、塩が生成したら濾過操作を行いながら、溶媒を留去した。残った油状物質をジクロロメタンを用いて脱塩することにより下式 (III-a) の両性界面活性剤が 28.0 g 得られた。収率99.4%。



500 ml の二口フラスコを用いて 46.5 g の (III-a) を 250 ml のジクロロメタンに溶解し、室温で 20 ml のチオニルクロライドを滴下後、還流下 1 時間反応させた。溶媒及び過剰のチオニル

クロライドを留去するとオレンジ色の油状物質として下式 (IV-a) が 57.0 g 得られた。収率100%。



1000 ml の三口フラスコを用いて 50.0 g の酸クロライド (IV-a) をリチウムアルミニウムハイドライドで脱水蒸留したジメトキシエタン (DME) 400 ml に溶解し、下記の方法で調製した p-フェノールスルホン酸 2 ナトリウム塩を添加し懸濁状態で還流下 2 時間反応させた。DME をデカンテーションし、アセトンを加えて室温で攪拌を行い、濾過によりアセトン可溶部を除くと塩化ナトリウムと、(I-a) の混合物が得られた。エタノール/アセトンを用いて再結晶を行うと白色板状結晶 26.8 g が得られた。収率 40.0%。

m.p. 217~227 °C

IR (KBr, cm⁻¹)

2932, 2860, 1758, 1491, 1197, 1152, 1122, 1029, 1011, 687, 567

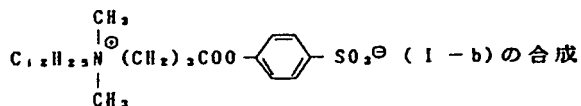
¹H-NMR (CD₃OD 溶媒、TMS 内部標準, δ)

1.0 (3H, t), 1.3 ~ 1.5 (12H, m), 2.1 ~ 2.2 (2H, m), 2.7 (2H, t), 3.05 (6H, s), 3.35 ~ 3.45 (2H, m), 7.2 (2H, d), 7.85 (2H, d)

p-フェノールスルホン酸 2 ナトリウム塩の調製法

p-フェノールスルホン酸ナトリウム・2 水塩 278.4 g を水 200 ml に溶解し、水酸化ナトリウム 52 g を加え、室温で 2 時間攪拌し、晶析した p-フェノールスルホン酸 2 ナトリウム塩を濾別した。濾液より更に再結晶を行った。得られた結晶をトルエンを溶媒にディーンスタークを用いて脱水後更にモレキュラーシーブスを通して還流し完全に脱水した。得られた p-フェノールスルホン酸 2 ナトリウム塩は 228 g であり、収率は 87.4% であった。

実施例 2



実施例 1 のジメチルオクチルアミンに変えてジメチルドデシルアミンを使用することにより (I-b) が得られた。収率は 4 段階の反応を通して 53.8% であった。

m.p. 213~216 °C

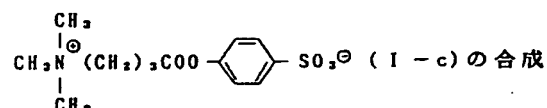
IR (KBr, cm⁻¹)

2920, 2854, 1755, 1497, 1470, 1221, 1191, 1122, 1032, 1011, 693, 567

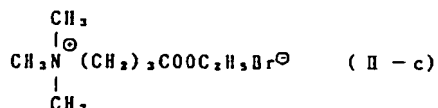
¹H-NMR (CD₃OD, TMS 内部標準, δ)

0.9 (3H, t), 1.2 ~ 1.45 (20H, m), 1.7 ~ 1.9 (2H, m), 2.05 ~ 2.2 (2H, m), 2.73 (2H, t), 3.09 (6H, s), 3.3 ~ 3.45 (2H, m), 7.15 (2H, d), 8.87 (2H, d)

実施例 3

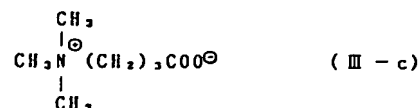


1000ml三口フラスコを用いて、ブロモ酢酸エチル52gをアセトン250ccに溶解し、マグネチックスターラーで攪拌しながら、乾燥したトリエチルアミンの気体を N_2 をキャリアガスとしてバブリングした。トリメチルアミンをブロモ酢酸エチルに対し、3時間かけて2当量通じた後、密閉して室温で一晩攪拌した。生じた白色結晶を濾別し、57.9gの(II-c)が得られた。収率85.4%



次に(II-c)50.65gをエタノール/水(1:1)混合溶媒1ℓに溶解し、KOHでpH=12~12.5に保ちながら3~4日室温で加水分解反応を行った。TLCで原料の四級塩がなくなったことを確認後、20%硫酸で中和し、塩が生成したら濾過操作を行いながら、溶媒を留去した。残った油状物質をメタノールを用いて脱塩することにより下式(III-c)の両性物質が32.7g得ら

れた。収率99.0%。



以下は実施例1と同様の方法で行うことにより、(I-c)が得られた。収率は4段階を通して42.5%であった。

IR (KBr, cm^{-1})

3034, 1749, 1593, 1494, 1194, 1071, 1029, 1011, 699, 567

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O 、DSS 内部標準, δ)

0.9 ~ 2.5(4H, m), 2.7(2H, t), 3.1(9H, t), 7.2(2H, d), 7.9(2H, d)

使用例

上記のようにして得られた本発明に係る化合物I-a, I-bについて、漂白作用に関する試験を行った。第1表に下記の方法で漂白効果を評価した結果を示す。

漂白方法

20℃の水 300mlに有効酸素が0.05%となる

供した。

第1表

		本発明品		比較品	
		1	2	3	4
成分及び溶液中の濃度(%)	H_2O_2	0.106	0.106	0.106	—
	I-a	1.25	—	—	—
	I-b	—	1.42	—	—
	NaOCl	—	—	—	0.063
	Na_2CO_3	0.333	0.333	0.333	—
	NaOH	—	—	—	0.01
有効酸素濃度(%)		0.05	0.05	0.05	—
有効塩素濃度(%)		—	—	—	0.06
漂白率(%)		78	70	21	63

ように過酸化水素を加え、炭酸ナトリウムを1g添加した。この溶液に過酸化水素と等モルとなるようにI-a、又はI-bを加え、下記の方法で調製した紅茶汚染布を用いて30分間浸漬漂白を行い、水洗い、乾燥後、下式により漂白率を求めた。比較品の次亜塩素酸ナトリウムは有効塩素0.06%で評価した。

紅茶汚染布の漂白率:

$$\text{漂白率}(\%) = \frac{\text{漂白後の反射率} - \text{漂白前の反射率}}{\text{白布の反射率} - \text{漂白前の反射率}} \times 100$$

反射率は日本電色工業製NDR-101DPで460nmフィルターを使用して測定した。

紅茶汚染布:

日東紅茶(黄色パッケージ)80gを3ℓのイオン交換水にて約15分間煮沸後、糊抜きしたサラシ木綿でこし、この液に木綿金布#2003布を浸し、約15分間煮沸する。そのまま火よりおろし、2時間程度放置後自然乾燥させ、洗液に色のつかなくなまで水洗し、脱水、プレス後、10cm×10cmの試験片とし、実験に

出願人代理人 古谷 馨

手 続 補 正 書 (自 発)

昭和62年9月21日

特許庁長官 小川邦夫 殿



1. 事件の表示

特願昭62-68636号

2. 発明の名称

新規な両性化合物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

(091)花 王 株 式 会 社

4. 代 理 人

東京都中央区日本橋横山町1の3中井ビル

(6389)弁理士 古 谷 零

☎ (03) 663-7808 (代)



5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

- (1) 明細書11頁1～2行、5～6行の「プロモ酢酸エチル」を「プロモ酪酸エチル」と訂正